

# EUROPEAN PATENT OFFICE

D19

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57155242  
PUBLICATION DATE : 25-09-82

APPLICATION DATE : 20-03-81  
APPLICATION NUMBER : 56039634

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : TAKANO HIROKO;

INT.CL. : C08L 23/02 C08K 5/34 C09B 57/04

TITLE : COLORANT FOR POLYOLEFIN RESIN

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare a colorant which does not cause the deformation of the molded article obtained by the coloring and molding of a polyolefin resin under melting, by heating an isoindolinone pigment in an aqueous organic solvent, thereby reducing the specific surface area.

CONSTITUTION: A colorant containing an isoindolinone pigment having a specific surface area of  $\leq 40\text{m}^2/\text{g}$  and obtained by the heat-treatment of isoindolinone pigment fine powder having a specific surface area of  $\geq 40\text{m}^2/\text{g}$  in an aqueous organic solvent obtained by mixing 100pts.wt. of a hydrophilic organic solvent with 5-200pts. preferably 10-50pts. of water. The colorant is effective for the coloring of polyethylene.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開  
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭57—155242

59Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑮公開 昭和57年(1982)9月25日  
 C 08 L 23/02 6609—4J  
 C 08 K 5/34 6911—4J 発明の数 1  
 C 09 B 57/04 6464—4H 審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑯ ポリオレフィン系樹脂用着色剤

⑰特 願 昭56—39634

⑱出 願 昭56(1981)3月20日

⑲発 明 者 菊池義幸

古河市本町1—6—14

⑳発 明 者 安藤浩人

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27  
10

㉑発 明 者 古川直樹

茨城県鹿島郡波崎町大字柳川27  
10

㉒発 明 者 高野弘子

取手市東5—4—59

㉓出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58  
号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリオレフィン系樹脂用着色剤

## 2. 発明の要約

比表面積40 m<sup>2</sup>/g以上のイソインドリノン系染料を炭  
 水性の有機溶剤100重量部に対し水5重量部乃至200  
 重量部を混合した水性有機溶剤中で加熱処理して得られる、  
 比表面積40 m<sup>2</sup>/g以下のイソインドリノン系染料を含有す  
 るポリオレフィン系樹脂用着色剤。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン系樹脂等にポリエチレンの形  
 融着色成形時、成形品に収縮による変形を生じさせないイ  
 ソインドリノン系染料を含有するポリオレフィン系樹脂用  
 着色剤に関するものである。

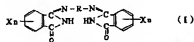
イソインドリノン系染料は耐熱性、耐酸性等各種の原料

特性が優れているため各種のプラスチック材料の着色に広  
 く使用されているが、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエ  
 テレンの着色剤として使用した場合には、該樹脂の融融解  
 色成形加工時に成形品に歪み、反り、等の変形を生じせし  
 めるために実用に供することが困難であつた。

この変形の現象は、一般に加熱融解されたポリオレフィ  
 ン系樹脂の冷却に伴う結晶化の際、着色剤として使用した  
 有機染料の粒子が結晶核として働き、樹脂の結晶化を促進  
 することにより、不均一な収縮を引き起し、全体として成  
 形品の歪み、反り、等の変形を生じさせると考えられてい  
 る。また、チタンホワイト、カドミウムレッド、カドミ  
 ユムイエロー等の無機染料の使用時にはこの様な成形品  
 の変形現象が発生せずイソインドリノン系染料等多くの有  
 機染料がこの変形品の変形を惹起する理由は、有機染料の  
 粒子の形状と樹脂との親和性に関連があると推定される。

従来、ポリオレフィンの着色には、カドミウム系、クロム系、鉛系など毒性の強い重金属顔料が使用されてきたが、公害防止等の見地から、これら重金属顔料の使用の規制と自費により有機顔料を採用する必要が生じ、色相、耐熱性、褪色性、耐酸性において優れた特性を有する無害なイソインドリノン系顔料について、ポリオレフィン系樹脂の成形品に着色を生じさせない顔料の開発が要望されていた。

本発明等では、上記の知見に基づき種々研究した結果、BET法による比表面積が $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の一般式(I)で示される微細なイソインドリノン系顔料



(式中、Xは塩素原子又は臭素原子、Rは芳香族基又は複素環系、nは0又は1~4の整数をそれぞれ表す。)を、親水性の有機形剤100重量部(以下単に剤と記す)

4、4'-ジフェニルエーテル基、4、4'-ジフェニルメタン基、1、4-ナフチレン基等の芳香族基、ピリジン-2、6-又は-2、5-イレン基、カルバゾール-3、6-イレン基等の複素環系基が挙げられる。これらの基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

比表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ (BET法)以上の顔料一般式(I)で表わされるイソインドリノン系顔料を得る方法は、ニード等による機械的磨砕法、染料を炭酸に溶解後水中に注入析出させて微細な粒子として取り出す方法、染料を親水性有機形剤中で塩基と塩を形成させた後、塵もしくは水で加水分解する方法(特公昭47-39565)等がすでに公知である。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において、微細なイソインドリノン系顔料を加熱処理するための親水性溶

## 特開昭57-155242(2)

に對し水5乃至200部を混合した水性有機溶媒中で加熱処理することにより得られる比表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のイソインドリノン系顔料は、ポリオレフィン系樹脂の着色剤として使用した場合、着色成形品の成形収縮に伴う変形が殆んど生じない事実を見だし、本発明を完成するに至つた。

前記一般式(I)で示されるイソインドリノン系顔料は、既に米国特許第2573552号明細書、特公昭34-4488号明細書その他の文献より公知であるが、式中Rで示される芳香族基及び複素環系基について、その代表的なものを例示すると、1、2-、1、3-又は1、4-フェニレン基、2、2'-又は4、4'-ジフェニレン基、4、4'-ジフェニルエーテル基、4、4'-ジフェニルメタン基、ベンゾイルアミン-4、4'-イレン基、アゾベンゼン-4、4'-イレン基、

フルオレン-9、10-イレン基等としては、メタノール、エタノール、エチレングライコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングライコールモノメチルエーテル、ジエチレングライコールモノアセテート等のエチレングライコールのエステル、エーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトトリル、トリエタノールアミン、THF等があげられ、これらが単独で、または2種以上混合して用いられる。

本発明の着色剤に用いる顔料の製造方法において親水性有機溶媒に対して混合する水の添加比率は、有機溶剤100重量部に対して水5~200重量部であり、好ましくは10~50重量部の範囲である。

水性有機溶媒の使用量には特に制限がなく、処理される顔料を容易に滑持し得る程度の量であればよい。好ましく

は原料の5～10倍量である。

親水性有機溶剤—水の混合水性有機溶媒中でのイソイン  
ドリノン系原料の加熱処理温度は使用する有機溶剤の種類、  
水との混合比率によつて異なるが、通常30℃以上200℃  
以下が適しており、好ましくは50～90℃の範囲である。  
加熱処理時間は、使用する有機溶剤の種類、加熱温度によ  
つて異なるが1～5時間で十分である。

以上のような本発明の着色剤となる原料の製造法におい  
て原料となるイソインドリノン系原料の比表面積が40  
m<sup>2</sup>/g以下であつても、また処理された原料の比表面積が  
40 m<sup>2</sup>/g以上であつても、前記の如く処理された結果、  
その比表面積がある程度減少された後は成形収縮による  
歪をいくらか改善することが確認された。しかしなが  
ら、実用上満足すべき着色成形品を得るためには、比表面  
積40 m<sup>2</sup>/g以上の原料を40 m<sup>2</sup>/g以下に処理すること

本発明に係る着色剤は、特にポリエチレン用として重要で  
ある。

次に本発明に用いられるイソインドリノン系原料の製造  
例を挙げる。

#### 製造例1

比表面積68 m<sup>2</sup>/g (BET法)のビス—(4,5,6,7  
—テトラクロルイソインドリノン—1—オン—3—インデン)  
—アフェニレンジアミン(1.4)100部をN—メチルピロ  
リドン700部、メタノール100部及び水200部の混  
合溶剤中に分散させ、80℃で5時間加熱した後、熱時  
間満了し、十分水洗後乾燥して、比表面積29 m<sup>2</sup>/g (BET  
法)の赤味黄色原料99.8部を得た。

#### 製造例2

比表面積54 m<sup>2</sup>/gのビス—(4,5,6,7—テトラ  
クロルイソインドリノン—1—オン—3—インデン)—

特開昭57-155242(2)

が必要である。

本発明のポリオレフィン系樹脂用着色剤は、前記の如く  
して得られるイソインドリノン系原料を含有するものであ  
り、成形品の色相や物理的強度、耐久性等を改善するため、  
また成形加工工程上の必要性等から、一般に使用される他  
の原料、体質原料、各種顔料(例えば界面活性剤、可塑剤、  
分散剤、分散助剤、賦型剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫  
外線吸収剤等と配合して使用することができ、更に無機色  
樹脂や低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン等と予め  
混練して使用することもできる。従つて、本発明に係る着  
色剤は、粉末状、粒状、ペレット状、ビーズ状、フレーク  
状、ペースト状各種々の形態で使用される。

無機色樹脂であるポリオレフィン系樹脂としては、特に  
のグレードのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレ  
ン及びこれらとの共重合樹脂等が挙げられるが、

ルエンジアミン(2.6)100部をN—メチルピロリドン  
700部、水200部の混合溶剤中に分散し、90℃  
で1時間加熱する。熱時間満了し十分水洗後乾燥すると、比  
表面積25 m<sup>2</sup>/gの青味黄色原料98.2部が得られた。

#### 製造例3

比表面積72 m<sup>2</sup>/g (BET法)のビス—(4,5,6,7  
—テトラクロルイソインドリノン—1—オン—3—インデ  
ン)—3,3—ジメチルスピロエニレンジアミン—(4,  
4')100部をエチレンジイソコール700部、ピリジン  
100部及び水200部の混合溶剤中に分散させ、50℃  
で5時間攪拌後、熱時間満了し、十分乾燥すると比表面積  
(BET法)36 m<sup>2</sup>/gの赤色原料97.5部が得られた。

この様に得られた原料を着色剤としてポリオレフィ  
ン系樹脂に添加着色成形したときの収縮率について以下  
に例をあげて説明する。同各例に於いて用いられる成形

度及び収縮率、収縮比は次の方法により測定した。

(1) 変形度

直径120mm、厚さ2mmの円板状の金型を用い、3オンス インライン式射出成形機により、成形温度220℃で円板を成形する。この円板を25℃で48時間放置した後、平面上に置いた円板の片方を軽くおさえ、その反対側の反りが最大になる部位の平面からの高さ%を変形度とする。

(2) 収縮率及び収縮比

縦140mm、横80mm、厚さ2mmの平板状の金型を用い、5オンス インラインスクリーン式射出成形機により、成形温度220℃で平板を成形する。この平板を25℃で48時間放置した後、縦方向（樹脂の流れ方向）及び横方向（樹脂の流れに直角の方向）の長さ測定し、次式に基づき縦方向及び横方向の収縮率を求め、更にそ

れらの比である収縮比を求める。

$$\text{縦方向の収縮率} = \frac{\text{縦方向の金型寸法} - \text{縦方向の成形品寸法}}{\text{縦方向の金型寸法}} \times 100$$

横方向の収縮率は、上式に準ずる。

$$\text{収縮比} = \frac{\text{縦方向の収縮率}}{\text{横方向の収縮率}}$$

実施例1

製造例1で得られた原料1部とステアリン酸亜鉛1部とから成るドライカラーを高密度ポリエチレン(MI 6、密度0.970g/cm<sup>3</sup>)1000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、変形度等を測定した。結果を図一Iに示す。

比較例1-a

製造例1で原料として使用した比表面積68m<sup>2</sup>/gの原料を用いる場合は実施例1と同様にして板状の成形品を成

形し、変形度等を測定した。結果を図一Iに示す。

比較例1-b

実施例1の原料と同一化学構造を有する比表面積25m<sup>2</sup>/gの市販原料を用いる場合は実施例1と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を図一Iに示す。

表一I

	変形度 (%)	縦の収縮率 (%)	横の収縮率 (%)	収縮比
実施例1	0	2.18	1.98	1.10
比較例1-a	4.5	3.24	1.40	2.32
比較例1-b	3.7	2.68	1.82	1.45
ポリエチレン (無着色)	0	2.39	2.21	1.08

(\* 実施例1と同じ条件で板状の成形品を成形)

実施例2

製造例2で得られた原料1部とステアリン酸亜鉛1部か

ら成るドライカラーを高密度ポリエチレン(MI 6、密度0.970g/cm<sup>3</sup>)1000部とドライブレンドし、これを射出成形機で板状の成形品に成形し、その変形度等を測定した。結果を図一IIに示す。

比較例2-a
















製造例2で原料として使用した比表面積54m<sup>2</sup>/gの原料を用いる場合は実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、その変形度等を測定した。結果を図一IIに示す。

比較例2-b

製造例2の原料と同一化学構造を有する比表面積29m<sup>2</sup>/gの市販原料を用いる場合は実施例2と同様にして板状の成形品を成形し、変形度等を測定した。結果を図一IIに示す。



表 IV

染料例 No.	R	色 相	常形厚 (mm)	縦方向の収縮率 (%)	横方向の収縮率 (%)	収 縮 比
4		橙 色	0	2.15	1.92	1.11
5		青緑黄	0	2.14	2.11	1.14
6		黄 色	0	2.40	2.08	1.15
7		橙 色	0	2.12	1.93	1.10
8		黄	2	2.40	2.03	1.18
9		赤群黄	0	2.34	2.03	1.15
10		橙 色	0	2.32	2.07	1.12
11		橙 色	0	2.36	2.15	1.10
12		赤 色	1	2.20	1.95	1.13
13		橙 色	0	2.14	1.91	1.12
14		赤群黄	0	2.20	2.02	1.09
15		青緑黄	0	2.08	1.93	1.08
16		黄	0	2.40	2.08	1.15
17		紫群黄	0	2.24	2.00	1.12
18		赤群黄	0	2.25	2.06	1.09